

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259942

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 12/08			H01M 12/08	S
14/00			14/00	P

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全11頁)

(21) 出願番号	特願平8-87045	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月18日	(72) 発明者	阿久戸 敬治 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	山木 準一 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光水素化空気二次電池

(57) 【要約】

【課題】 光エネルギーを負極構成材の物質変化として、直接、電池内へ蓄積し、更に、そのエネルギーを必要な時に取り出し得る光化学二次電池であり、且つ燃料補給の不要な酸素-水素燃料電池としての機能も有する光水素化空気二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、酸素透過抑止膜、電解質、電池ケースからなり、負極をなす水素極部材中の水素の酸化反応と、正極を構成する酸素触媒上での酸素の還元反応により放電し、負極のn型半導体上に照射された光エネルギーによって、負極の反応を進行させることにより充電される光水素化空気二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、酸素透過抑止膜と、これら正極と負極とに接触する電解質と、上記負極と上記正極と上記電解質とが収容される電池ケースとを有し、該電池ケースには、上記負極をなす負極部材に光を入射する受光部が設けられ、上記正極が酸素触媒を有する部材で構成され、上記負極が、互いに電気的に接続される、酸素吸蔵性、あるいは酸素化合物を形成する特性を有する材料よりなる酸素極部材と、n型半導体よりなる光極部材とで構成され、上記酸素透過抑止膜が酸素低透過性部材よりなり、且つ、上記酸素透過抑止膜により上記負極を構成する酸素極部材と光極部材との電解質接触面を互いに隔離し、上記光極部材から酸素極部材への酸素の拡散移動を抑制する構成とし、上記負極をなす酸素極部材中の酸素の酸化反応と、上記正極を構成する酸素触媒上での酸素の還元反応により放電し、且つ、上記負極の光極部材をなすn型半導体上に照射された光エネルギーによって、上記負極の酸素極部材の酸素化反応、あるいは酸素吸蔵反応を進行させることにより充電されることを特徴とする光水素化空気二次電池。

【請求項2】 上記負極を構成する酸素極部材が、酸素解離平衡圧が1気圧以下の酸素吸蔵性、あるいは酸素化合物を形成する特性を有する材料で構成されることを特徴とする請求項1記載の光水素化空気二次電池。

【請求項3】 上記負極を構成する光極部材と上記電池ケースの受光部との間に電解質が介在せず、光極部材の受光面が直接電解質と接触しないことを特徴とする請求項1又は2に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項4】 上記電池ケースの受光部が上記負極を構成する光極部材で構成されたことを特徴とする請求項1又は2に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項5】 上記酸素極部材と上記光極部材とが、互いに物理的に接触し、一体の電極となって上記負極を構成することを特徴とする請求項1又は2に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項6】 上記電池ケースが、上記正極部材の一部と外部の空気が接触するための空気孔を、上記正極部材近傍に少なくとも一つ以上具備してなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項7】 上記電池ケースが、少なくとも正極部材近傍部分においては、酸素透過性部材よりなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項8】 上記正極部材が、酸素触媒と、上記電池ケースの空気孔又は酸素透過性部材よりなる部分を通して上記電解質が電池外部へ流出、透過するのを防止するはっ水剤とで構成されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項9】 上記正極部材と上記電池ケースとの間

に、電池ケースの空気孔又は酸素透過性部材よりなる部分を通して上記電解質が電池外部へ流出、透過するのを防止するはっ水膜又ははっ水板を設けたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項10】 上記正極部材と電池ケースとの間に、酸素を正極部材表面に一樣に拡散するための拡散紙を設けたことを特徴とする請求項9に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項11】 上記はっ水膜又ははっ水板と電池ケースとの間に、酸素を正極部材表面に一樣に拡散するための拡散紙を設けたことを特徴とする請求項9に記載の光水素化空気二次電池。

【請求項12】 上記負極の酸素極部材が、既に酸素を吸蔵した部材、あるいは酸素化合物よりなることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の光水素化空気二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】 本発明は、空気電池や酸素-水素燃料電池、ニッケル-水素電池、及び光化学電池に係わり、空気中の酸素と電池内の酸素化合物（吸蔵酸素）との反応による放電、並びに光エネルギーによる再生（すなわち、充電）が可能で、充電器や水素燃料の補給を必要としない省エネルギー性に優れた光化学二次電池に関する。

【0002】

30 【従来の技術】 太陽可視光等の光エネルギーで二次電池を充電する試みは、以前からなされており、この種の電池としては、アモルファスシリコン太陽電池とニッケル-カドミウム蓄電池や鉛蓄電池等の二次電池を組合せた太陽光蓄電池が知られている。図8は従来の光二次電池の外観を示した図である。また、図9は図8に示した電池の等価回路を示した図である。図8、及び図9において、符号1が太陽電池、2が二次電池、3が電圧調整回路、4が逆流防止ダイオード、5及び6がそれぞれ、正極端子、負極端子、7が正極端子、負極端子につながれた外部負荷である。これらの従来型光二次電池は、太陽電池1で発電した後、得られた電力を二次電池2に貯蔵するという二段階型（間接型）の光二次電池であり、電圧調整回路3や逆流防止ダイオード4が必要である等、電池の構造が複雑で大きなものとなるといった欠点を有している。また、上記従来型光二次電池を適正に機能させるには、太陽電池1で発電した電力を、二次電池2を充電するのに適した電圧に調整する必要があり、そのためのエネルギー損失も大きなものとなっている。そして、充電時のエネルギー変換ステップは、光→電気→電気化学の3段階の形態のエネルギー変換を経るといった問題も有している。更に、太陽電池1を製造するには、pn接合設備等の比較的高度の製造設備が必要となる

等、製造上の困難性も有している。図10には、G. P. ピーター (G. P. Peter) らの提案する従来の光化学二次電池の構成図を示した。図中、符号17は電池容器、17aは電池容器を密閉するための蓋、18はセパレータ、19はn型半導体よりなる光電極、20aは充電用の電極、20bは放電用の電極である。図11は、米沢らの提案する従来型光化学二次電池の簡単な構成とエネルギー準位を示した図である。図11において、符号11は正極、12は負極、13はn型半導体よりなる光電極、14はセパレータ、15は負荷、16は充放電切り替えスイッチである。これらの光化学二次電池は、半導体-電解質界面の電気化学特性を利用したものであり、すなわち、半導体電極を電解質と接触させた時に生じるエネルギーバンドの曲りを利用して、光エネルギーを電気化学的に蓄積するものである。図10に示す光化学二次電池の光変換部は、n型半導体よりなる光電極19を電解質Sに浸漬させるだけで構成されており、この点、太陽電池等の必要な図8や図9に示した従来型光二次電池に比べ優れている。しかし、これらの電池の反応は、電解質の酸化還元反応に基づくものであり、放電に必要な電池活物質はすべて電池内に保持しなければならず、容量増大のためには、多量の電解質が必要となり、基本的に大きなエネルギー密度が望めないという欠点があった。また、放電から充電に移る（あるいは、その逆）には、スイッチ等を使用して電極の接続を切り替えなければならないといった欠点があった。

【0003】一方、酸素と水素の電気化学反応を利用して電気エネルギーを取り出す電池には、従来型電池として良く知られた酸素-水素燃料電池が有る。しかし、上記燃料電池は、当然のことながら燃料である水素や水素の原料ガスが供給されている間のみ動作・機能する電池であり、これら燃料の供給が断たれば、電気エネルギーを取り出すことはできず、電池として機能しない。このように、上記燃料電池は、本質的に燃料の供給が不可欠であるといった問題があった。この問題については、光エネルギーを利用して水素を生成する装置に関する従来技術として、特開昭53-31576号公報の「光エネルギー利用の水分解装置」が有る。しかし、本装置では、水素を生成するのみで、その反応により電気エネルギーを取り出すことはできない。図12は、これら両者の機能を組合せた従来型の「光エネルギー利用の酸素-水素燃料電池」（特開昭54-11450号公報）の構成を示した図である。図中、符号21は電池電槽、22は電解液、23はn型半導体、24は酸素極、25は水素極、26は水素極をn型半導体と酸素極のいずれかに接続するための切り替えスイッチ、27は受光窓、28は付加抵抗、29は酸素排出口である。本酸素-水素燃料電池では、光エネルギーによる水分解と生成水素と酸素の電気化学反応による電氣的出力を得ることが可能であり、この点、上記水分解装置や従来型燃料電池よりも

優れている。しかし、本従来電池では、光照射時（水分解時）と暗時（電気出力取り出し時）で、切り替えスイッチをn型半導体電極（接点イ）と酸素極（接点ロ）の間で、一一切り替えなければならない。このようなスイッチ切り替え操作無しには、水分解も、放電（電気出力を得ること）も全くできないといった重大な欠点があった。更に、ニッケル-水素電池においては、過充電発生した酸素と水素極（負極）上の水素との水生成反応を利用して安全を確保していること、並びに、湿式太陽電池（光化学電池）の動作原理からも明らかなように、本従来電池の構成では、光エネルギー利用による水分解反応で、n型半導体電極表面に生成した酸素の多くが水素極表面の水素と反応して、再び水に戻る反応の進行を阻止することができないため、暗時の放電には、光生成した水素の量に比べ、極めて僅かな残存水素しか利用できないといった根本原理に関わる重大な欠点があった。特に、光の有効利用を目的として電池の単位体積当りの受光面積を大きくするためには、電池を薄型化する必要があるが、この場合、n型半導体電極と水素極とは近接配置されることとなるため、上記欠点は致命的であった。

【0004】更に、図13は、本発明者らが既に出願している「光燃料電池」（特願平3-115077号）の断面構成図を示した図である。図中、符号31は電池ケース、32、33は電池端子、34は第1の電極、34aははっ水膜、35は第2の電極、36は第1の電解質、37は第2の電解質、38は光触媒である。本光燃料電池では、充電時（水分解時）と放電時とで、特に、スイッチの切り替えも必要なく、この点で、上記「光エネルギー利用の酸素-水素燃料電池」に比べ優れている。しかし、本光燃料電池では、水の光分解により生成した酸素と水素は、基本的に気体や電解質中への溶存物質の形で電池内に保持されるため、大きな放電容量を得るためには、必然的に電池の体積が大きくならざるを得ないといった欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光エネルギーを負極構成材の物質変化として、直接、電池内へ蓄積し、更に、そのエネルギーを必要な時に取り出し得る光化学二次電池であって、空気中の酸素と負極内の吸蔵水素（水素化物）との反応による放電と、光エネルギーによる充電（負極構成材の水素化）が可能で、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた高エネルギー密度二次電池であると共に、燃料補給の不要な酸素-水素燃料電池としての機能も有する光水素化空気二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は光水素化空気二次電池に関する発明であって、正極と、負極と、酸素透過抑制膜と、これら正極と負極とに接触する電解質と、上記負極と上記正極と上記電解質

とが収容される電池ケースとを有し、該電池ケースには、上記負極をなす負極部材に光を入射する受光部が設けられ、上記正極が酸素触媒を有する部材で構成され、上記負極が、互いに電氣的に接続されてなる、水素吸蔵性、あるいは水素化合物を形成する特性を有する材料よりなる水素極部材と、n型半導体よりなる光極部材とで構成され、上記酸素透過抑止膜が酸素低透過性部材よりなり、且つ、上記酸素透過抑止膜により上記負極を構成する水素極部材と光極部材との電解質接触面を互いに隔離し、上記光極部材から水素極部材への酸素の拡散移動を抑制する構成とし、上記負極をなす水素極部材中の水素の酸化反応と、上記正極を構成する酸素触媒上での酸素の還元反応により放電し、且つ、上記負極の光極部材をなすn型半導体上に照射された光エネルギーによって、上記負極の水素極部材の水素化反応、あるいは水素吸蔵反応を進行させることにより充電されることを特徴とする。

【0007】本発明の光水素化空気二次電池は、以下の特徴、及び従来電池との差異を有する。

(1) 本発明の光水素化空気二次電池は、正極を酸素触媒で構成し、その触媒作用により、空気中の酸素を還元し、電氣的出力を得ること(放電)を可能にした。

(2) 負極は、水素極部材と光極部材で構成した。上記水素極部材は、水素吸蔵性を有する、あるいは水素化合物を形成する材料で構成した。また、上記光極部材はn型半導体で構成し、これを電解質に接触させることでエネルギーバンドの曲り(電位勾配)を形成する構成とした。このような構成とすることによって、上記光極部材が吸収した光をエネルギー源として、上記水素極部材の水素化反応(水素吸蔵反応)を生起せしめ、光エネルギーを水素化合物(吸蔵水素)への物質変化として負極中へ蓄積し、これにより、充電を可能にした。

(3) 上記負極の水素極部材と光極部材を一体化、あるいは電氣的に接続する構成とした。これによって、3～5電極で構成される従来電池のように、各電極間の接続を切り替える操作は必要無く、そのためのスイッチも不要になった。また、本発明の負極構成では、上記光極部材中に上記エネルギーバンドの曲り、すなわち、エネルギー障壁を形成することによって、放電電流は、負荷を経由して、正極と負極の水素極部材との間に流れ、光極部材へは流れ込まない構成とすることにより、上記スイッチを不要にすることを可能にした。更に、上記負極構成により、電池構造を簡易化することもでき、エネルギー密度を向上させることができた。

(4) また、負極を構成する上記水素極部材と上記光極部材との電解質接触面を互いに隔離する位置に酸素透過抑止膜を設けた。従来電池では、充電時に発生した酸素が水素極部材表面へ拡散移動し、負極の水素化合物(吸蔵水素)と反応して水に戻ってしまい、水素化合物としての蓄積(充電)が困難であった。しかし、本発明電池にお

いては、上記酸素透過抑止膜の作用により、上記光極部材から上記水素極部材への酸素の拡散移動を抑制し、光エネルギーを負極中の水素化合物(吸蔵水素)への物質変化として蓄えることが可能になった。

(5) 更に、本発明電池では、上記負極を構成する水素極部材の水素解離平衡圧を1気圧以下の材料で構成することにより、本発明電池のように開放系の電池(電池内圧が大気圧となる電池)においても、従来電池と異なり、水素が解離し、空気孔から外部へ流出することによる放電容量の低下を防止することができる。以上の特徴を有する電池は、従来電池には存在せず、本発明によって初めて可能となった。本発明技術により、空気中の酸素と負極内に蓄積した水素化合物(吸蔵水素)との反応による放電と光エネルギーによる放電(負極構成材の水素化)が可能で、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた、高性能な高エネルギー密度二次電池を提供することが可能になった。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。まず、本発明の実施の態様を列挙すると下記のとおりである。

(1) 負極を構成する水素極部材が、水素解離平衡圧が1気圧以下の水素吸蔵性、あるいは水素化合物を形成する特性を有する材料で構成されることを特徴とする。

(2) 負極を構成する光極部材と上記電池ケースの受光部との間に電解質が介在せず、光極部材の受光面が直接電解質と接触しないことを特徴とする。

(3) 電池ケースの受光部が上記負極を構成する光極部材で構成されたことを特徴とする。

(4) 水素極部材と上記光極部材とが、互いに物理的に接触し、一体の電極となって上記負極を構成することを特徴とする。

(5) 電池ケースが、上記正極部材の一部と外部の空気が接触するための空気孔を、上記正極部材近傍に少なくとも一つ以上具備してなることを特徴とする。

(6) 電池ケースが、少なくとも正極部材近傍部分においては、酸素透過性部材よりなることを特徴とする。

(7) 正極部材が、酸素触媒と、上記電池ケースの空気孔又は酸素透過性部材よりなる部分を通して上記電解質が電池外部へ流出、透過するのを防止するはっ水剤とで構成されることを特徴とする。

(8) 正極部材と上記電池ケースとの間に、電池ケースの空気孔又は酸素透過性部材よりなる部分を通して上記電解質が電池外部へ流出、透過するのを防止するはっ水膜又ははっ水板を設けたことを特徴とする。

(9) 正極部材と電池ケースとの間に、酸素を正極部材表面に一樣に拡散するための拡散紙を設けたことを特徴とする。

(10) はっ水膜又ははっ水板と電池ケースとの間に、酸素を正極部材表面に一樣に拡散するための拡散紙を設

けたことを特徴とする。

(11) 負極の水素極部材が、既に水素を吸蔵した部材、あるいは水素化合物よりなることを特徴とする。

【0009】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0010】実施例1

図1及び図2は、本発明の第1の実施例を説明する図であって、図1は本発明電池の外観図、図2は図1のX-X'線に沿う断面図である。図中、符号41は多孔性酸素触媒よりなる正極、42aは水素吸蔵性や水素化合物を形成する特性を有する材料、又は既に水素を吸蔵した部材や水素化合物からなる水素極部材、42bはn型半導体よりなる光極部材であり、上記水素極部材42aと共に負極42を構成する。また、43は上記負極を構成する水素極部材42aの電解質接触面と光極部材42bの電解質接触面とを互いに隔離し、上記光極部材表面から上記水素極部材表面への酸素の移動を抑制するための酸素低透過性部材よりなる酸素透過抑止膜、44はこれら正極及び負極と接触する電解質、45は正極と負極の接触を防止するセパレータ、46及び47は、正極端子及び負極端子、48はこれら電池構成部材を収容する電池ケース（容器）、49ははっ水膜、50は電池ケース48に設けられた空気孔、51は水素極部材42aと光極部材42bとの接続導体である。上記電池ケース48は、角箱状に形成されており、一方の面を兼ねる光透過材からなる受光部48aと、この受光部48aの反対側に設けられた板状の底部48bとを有し、この底部48bには多数の空気孔50が形成されている。また、空気孔50は、一部、上記負極の光極部材42b近傍の電池ケース部分にも設け、充電時に光極部材表面から発生した酸素を外へ放出する。電池ケース48には、底部48b側に配設された正極41と、受光部48a側に配設された負極42との間、及び受光部48aと負極42との間に充填された液状電解質44と、上記正極41と負極42との間に設けられ、電解質44が透過可能なガラス繊維等からなるセパレータ45、並びに、上記水素極部材42aとn型半導体部材42bとの間に設けられた酸素透過抑止膜43とが収納されている。なお、前記電池ケース48を角箱状に形成したが、本発明はこれに限定するものではなく、円柱状等の形状でも良い。はっ水膜49は、正極41と空気孔50との間に配設され、通気性を有すると共に、電解質44が外部へ流出するのを防止する構成にされている。本実施例の光水素化空気二次電池では、空気中の酸素の還元に基づく放電反応を円滑に進行させるため、酸素と電解質及び正極（酸素触媒）とで構成される気-液-固三相界面の場を効果的に形成することが必要となる。したがって、上記三相界面場の増大を目的として、正極を多孔性の酸素触媒で構成した。ただし、低率（低電流）放電で使用する電池を構成

する場合には、必ずしも多孔性である必要はなく、板状の正極を用いてもよい。

【0011】上記実施例において、正極41は、酸素触媒作用を有するカーボン（多孔炭素）や多孔ニッケル、及びこれらにPtやPdを担持した多孔性酸素触媒（Pt-C、Pd-C、Pt-Ni、Pd-Ni）、更に、Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Pt-Co、Pt-Au、Pt-Sn、Pd-Au、Ru-Ta、Pt-Pd-Au、Pt-酸化物、Au、Ag、Ag-C、Ni-P、Ag-Ni-P、ラネーニッケル、Ni-Mn、Ni-酸化コバルト、Cu-Ag、Cu-Au、ラネー銀等の貴金属及び合金、ホウ化ニッケル、ホウ化コバルト、炭化タングステン、水酸化チタン、リン化タングステン、リン化ニオブ、遷移金属の炭化物、スピネル化合物、酸化銀、酸化タングステン、遷移金属のペロブスカイト型イオン結晶等の無機化合物、及びバクテリア、非イオン活性剤、フタロシアニン、金属フタロシアニン、活性炭、キノン類等の有機化合物のいずれかで構成されるのが好ましい。

【0012】また、負極42を構成する水素極部材42aは、La-Ni系合金、La-Nd-Ni系合金、La-Gd-Ni系合金、La-Y-Ni系合金、La-Co-Ni系合金、La-Ce-Ni系合金、La-Ni-Ag系合金、La-Ni-Fe系合金、La-Ni-Cr系合金、La-Ni-Pd系合金、La-Ni-Cu系合金、La-Ni-Al系合金、La-Ni-Mn系合金、La-Ni-In系合金、La-Ni-Sn系合金、La-Ni-Ga系合金、La-Ni-Si系合金、La-Ni-Ge系合金、La-Ni-Al-C-O系合金、La-Ni-Al-Mn系合金、La-Ni-Al-Cr系合金、La-Ni-Al-Cu系合金、La-Ni-Al-Si系合金、La-Ni-Al-Ti系合金、La-Ni-Al-Zr系合金、La-Ni-Mn-Zr系合金、La-Ni-Mn-Ti系合金、La-Ni-Mn-V系合金、La-Ni-Cr-Mn系合金、La-Ni-Cr-Zr系合金、La-Ni-Fe-Zr系合金、La-Ni-Cu-Zr系合金、並びに、上記合金中のLa元素をミッシュメタルで置き換えた合金、また、Ti-Zr-Mn-Mo系合金やZr-Fe-Mn系合金、Mg-Ni系合金等のTi、Fe、Mn、Al、Ce、Ca、Mg、Zr、Nb、V、Co、Ni、Cr元素の2組以上の組合せからなる合金等の水素吸蔵合金、更には、Ti、V、Zr、La、Pd、Pt等の水素化合物を形成する（水素吸蔵性を有する）金属、又は上記合金や金属の水素化合物（水素を吸蔵した物質）で構成されることが好ましい。特に、本実施例電池のような半開放系の電池においては、外気中の酸素を放電反応に利用するための上記空気孔50を設けているため、電池内圧を大気圧以上にするのは困難である。したがって、充電により負極中に生成した水素化合物

(吸蔵水素)の解離による放電容量の低下を防ぐには、上記水素極部材は、少なくとも水素の解離平衡圧が1気圧以下の材料で構成することが望ましい。

【0013】光極部材42bは、上記電解質44との界面における価電子帯の準位が酸素発生電位よりも貴な電位にあり、且つ、伝導帯の準位が上記水素極部材42a上で進行する水素化反応の電位よりも卑な電位にあるSrTiO₃、TiO₂、CdS、SiC、GaP等のn型半導体で構成されるのが好ましい。なお、本光極部材は、化合物半導体のほか、単元素半導体や縮合多環芳香属化合物、有機半導体でも良く、n型半導体で、且つ、上記電解質44や水素極部材42aとの組合せにおいて、上記準位(電位)を満足するものであれば良く、特に材料の種類には限定されない。

【0014】また、電解質44には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩基や弱酸等の水溶液電解質で構成される。また、充電性能は低下するが、硫酸、塩酸等の強酸や塩を使うこともできる。なお、本実施例においては、液状電解質を用いているが、電解質44は、液状に限定されることなく、ペースト状等でも良い。

【0015】酸素透過抑止膜43は、ガラス繊維やポリアミド系繊維不織布、ポリオレフィン系繊維不織布、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナフィオン(Nafion)膜、イオン交換膜、セルロース膜、合成樹脂等で構成されるが、酸素の拡散移動を妨げ、且つ、電解質が透過可能な膜であれば良く、上記材料に限定されるものではない。

【0016】また、セパレータ45は、ガラス繊維やポリアミド系繊維不織布、ポリオレフィン系繊維不織布、セルロース、合成樹脂等で構成されるが、電解質に対する耐久性を有するものであれば特に限定されず、上記酸素透過抑止膜43を用いても良い。

【0017】電池ケース(容器)48は、ABS樹脂やフッ素樹脂等の電解質44に侵されない材質のものであれば特に限定されない。ただし、電池ケース48の受光部48aは、ガラス、石英ガラス、アクリル、スチロール等の少なくとも可視光の一部や紫外光の一部を透過する(無色あるいは有色の)透明板や透明フィルム等で構成する。もちろん電池ケース48全体をこれらの部材で構成してもよい。このように、受光部48aを少なくとも可視光の一部や紫外光の一部が透過される構成としたのは、光充電反応を進行させるために、照射光を光極部材42b表面に到達させる際、この照射光が電池ケース48によって吸収あるいは反射されて、光極部材表面へ到達する光エネルギーが低下するのを防止するためである。

【0018】一方、空気中の酸素の還元に基づく放電反応を円滑に進行させるためには、該酸素が酸素触媒よりなる正極表面へ拡散移動しなければならない。このよう

な酸素の拡散移動を実現することを目的として、本実施例の電池は、電池ケース48の正極41側底部48bに、少なくとも1つ以上の小孔よりなる空気孔50を設ける構成とした。この空気孔50は空気中からの酸素取り込み口として働くものであり、小孔の代りに大径の空気孔や開口部としてもよい。

【0019】はっ水膜(はっ水板)49は、正極41と電池ケース48の空気孔50との間に設けられている。このはっ水膜49は、正極中の孔を通過した電解質44が空気孔50を通して電池外部へ透過、流出するのを(そのはっ水性により)防止する働きをすると共に、上記気液固三相界面場の増大にも寄与している。はっ水膜(はっ水板)49は、多孔性四フッ化エチレン等のフッ素系樹脂やシリコン系樹脂等で構成するのが望ましい。なお、上記はっ水膜49は、はっ水膜の代りにはっ水板を使用して本発明電池を構成できることは言うまでもない。また、これらはっ水膜やはっ水板を設ける代りに、上記正極中にはっ水剤を混入させ、酸素触媒とはっ水剤とから正極を構成し、上記はっ水膜(はっ水板)の機能を正極に持たせることによっても、本発明電池を構成することができる。この場合には、上記三相界面場の増大効果は更に大きくなる。なお、上記空気孔が小孔で構成される場合、空気孔50から取り込んだ酸素を正極面全体へ一様に拡散させるために、電池ケースの底部48bとはっ水膜49又は、はっ水剤を含む正極41との間にセルロース等からなる拡散紙50を設けても良い。

【0020】実施例2

図3は、本発明の第2の実施例を説明する図であって、電池ケース48の正極側底部48bと上記負極の光極部材近傍部の一部を酸素透過性部材52で構成したものである。本実施例の他の構成は第1の実施例と同様である。上記電池ケースの底部48bを酸素透過性部材で構成したのは、電池外部の酸素を酸素触媒よりなる正極41表面へ拡散移動させるためであり、また、光極部材近傍部の一部を酸素透過性部材52で構成したのは、充電時に発生した酸素を外部へ排出するためであり、第1の実施例において電池ケースに空気孔50を形成したのと同様の趣旨である。

【0021】上記酸素透過性部材52は、エチルセルロース、セルロース、アセテート、及びブチレート等の酸素透過性部材により構成されるのが好ましいが、酸素透過性を有する部材であれば良く、これらに限定されるものではない。

【0022】もちろん、本発明電池は、電池ケース内に存在する酸素と充電により生成する酸素のみを利用して放電反応を進行させることも可能であり、必ずしも、電池ケース底部の48bに空気孔を設けたり、これを酸素透過性の部材で構成する必要はない。しかし、この場合には、外部からの酸素取り込みが不可能となるため、電池の放電容量、すなわちエネルギー密度が上記第1及び

第2の実施例に比べ低下する。

【0023】実施例3

図4は、本発明の第3の実施例を説明する図であって、上記負極の光極部材42bの受光面と上記電池ケースの受光部48aとの間に電解質44が介在せず、光極部材の受光面が直接電解質と接触しない構造とした。その他の構成は第1の実施例と同様である。また、本発明の実施例として、上記構造を有し、他の構成が第2の実施例と同様の電池を構成できることは言うまでもないことである。

【0024】実施例4

図5は、本発明の第4の実施例を説明する図であって、電池ケースの受光部48aが上記負極の光極部材42bで構成され、光極部材が電池ケースの一部を兼ねた構造であり、他の構成は第1の実施例と同様である。また、本発明の実施例として、上記構造を有し、他の構成が第2の実施例と同様の電池を構成できることは言うまでもないことである。上記第3及び第4の実施例においては、照射光が電解質を透過することなく光電極上に到達する構造となっているため、第1の実施例や第2の実施例に比べ、光充電効率を上昇させることができる。また、電解質に光吸収性の部材を使用することも可能となる。

【0025】実施例5

図6は、本発明の第5の実施例を説明する図であって、本実施例の電池では、上記負極42を構成する水素極部材42aと光極部材42bとが、互いに物理的に接触し、一体の電極（複合電極）となって負極42を構成する構造とした。これにより、上記実施例において必要であった、水素極部材42aと光極部材42bとの接続導体51が不要となり、電池の信頼性が向上すると共に、水素極部材42aと光極部材42bとの接続面積が大幅に増大し、両部材間の抵抗損失が低減するため、光による充電効率が上記第1～第4の実施例に比べ、向上する。本発明の実施例の電池においても、上記構造を有し、他の構成が第2の実施例と同様の電池を構成できることは言うまでもないことである。

【0026】以下に、本発明の上記実施例における光水素化空気二次電池の充放電時の動作を簡単に説明する。図7に本発明電池の充放電反応の概要と反応式の一例を示した。すなわち、放電時には、水素化した負極の水素極部材42a中の水素と電解質44中の水酸イオン（OH⁻）とが反応して、水素極部材である合金や金属から水素が抜け、水が生成すると共に、負極端子47を通じて電子（e⁻）を負荷に供給する。一方、正極41上では、空気中から取り込んだ酸素と電解質44と酸素触媒（正極）41により形成される三相界面において、酸素と電解質中の水、及び負極から負荷を通して供給（放出）されてきた電子とが反応して、水酸イオンを生成する。この放電反応においては、正極活物質である酸素は

空気中から取り込むため、その消費は問題とならない。結局、本放電反応では、空気中の酸素と電池内水素化物中の水素とから水を生成する反応によって電気出力を得ることができる。

【0027】次に、充放電時の動作を簡単に説明する。n型半導体よりなる光極部材42bと電解質44との接触界面において、上記光極部材中のエネルギーバンドは、電解質側へ向って上方曲りとなる。今、この光電極表面へ太陽や蛍光灯等の光エネルギーが照射されると、伝導帯に電子を励起し、価電子帯にホール（h⁺）を生む。このホールは上記バンドの曲りに沿って電解質側へ運ばれ、負極光極部材42bの表面で水酸イオンと反応して酸素と水を生成する。一方、伝導帯に励起された電子は、バンドの曲りに沿って、接続導体51を経て（第5の実施例では直接）水素極部材42aへ移動し、やがて、電解質と接触する負極表面に達する。そこで電解質中の水と反応して、水酸イオンを生成すると共に、水素極部材である合金や金属（M）を水素化して、水素化物（水素吸蔵物）MH_xを形成することにより、放電前の状態へ戻る。以上の経過を経て、光充電反応が進行し、再び放電可能になる。結局、本実施例電池の充放電反応は、水素を負極の水素極部材42aと電解質44との間で、ピストンのようにやり取り（出たり入ったり）していることになる。なお、放電の際に水素極部材中で発生した上記電子は、水素極と電気的に接続された光極部材へ移動することなく、専ら負荷（最終的には正極）へ供給される。これは、上記光極部材中には上記エネルギーバンドの曲りが存在するために、電子が電解質界面方向へ移動できない構成としたことを利用したものである。また、本実施例の電池においては、光充電（照射）時に光極部材表面42bで発生した酸素が水素極部材表面42aへ拡散移動し、上記光充電反応により生成した水素化物（MH_x）と反応して水に戻ってしまい、水素化物としての蓄積（充電）ができないといった現象は発生しない。これは、上記水素極部材と光極部材との電解質接触面を互いに隔離するように設け上記酸素透過抑止膜43の作用によるものであり、これにより、本実施例電池においては、上記光極部材から水素極部材への酸素の拡散移動を抑制し、光エネルギーを負極中の水素化物への物質変化として蓄えることが可能になった。更に、本実施例では、上記負極を構成する水素極部材の水素解離平衡圧を低くする構成としているため、本実施例のような開放系の電池においても、水素が解離し、空気孔50から外部へ流出することによる放電容量の低下を防止することができる。

【0028】実施例6

正極の酸素触媒にメッシュ状の白金（Pt）、負極の水素極部材に形状15mm×15mmのLaNi₅、Al_{0.14}、同じく負極の光極部材にSrTiO₃、及び電解質に水酸化カリウム（KOH）水溶液、酸素透過抑止膜

には、微孔性ガラス繊維とナフィオン膜、受光部には石英ガラスを使用し、上記第 1 の実施例による $\text{SrTiO}_3 - \text{MH} \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2$ (Pt) 系光水素化空気二次電池を作製し、充放電試験を行った。なお、光照射用の光源には、500W の Xe (キセノン) ランプを使用した。その結果、電池電圧約 1V、放電容量 100mAh 以上を得ると共に、光照射により水素化充電反応が進行し、繰り返し放電が可能であった。これらの結果は、上記負極の水素極部材に用いた $\text{LaNi}_{1.7}\text{Al}_{1.3}$ の平衡電位の実測値が、 -0.8V (Hg/HgO 電極基準) 程度であり、 LaNi_3 等と比べ、かなり貴な電位でも水素化反応が進行する特性を示すことから、本実施例の電池が光水素化充電反応が容易に進行する構成であること、また、上記合金の水素解離平衡圧が約 1.5×10^{-3} 気圧と極めて低圧であることから、水素の解離が抑制されたこと、更には、上記に酸素透過抑止膜の作用により、光照射により生成した酸素の拡散が抑えられ、水素化物との再結合反応を防止することができたことなど、本発明の作用効果によるものである。以上説明したように、第 1、第 2、第 3、第 4、第 5、及び第 6 の実施例に示した構成をとることによって、従来の電池にはない、空気中の酸素と負極中に蓄積された水素との反応による放電と光エネルギーによる水素化充電が可能で、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた高エネルギー密度二次電池を提供することができる。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光水素化二次電池では、負極を構成する水素極部材の水素吸蔵 (水素化物形成) 作用、並びに、光極部材の電子励起作用と光極部材を電解質に接触させることによって形成した電位勾配 (エネルギーバンドの曲り) を利用して、光エネルギーにより水素化 (水素吸蔵) 反応の生起を可能ならしめると同時に、上記水素極部材と上記光極部材との電解質接触面を互いに隔離する位置に設けた酸素透過抑止膜の作用により、充電時に発生した酸素が水素極部材表面へ拡散移動し、負極の水素化物 (吸蔵水素) と反応して水に戻ることを防止することにより、光充電を可能ならしめている。また、正極の触媒作用による酸素の電気化学反応により、空気中の酸素をエネルギー源 (活物質) とした放電を可能ならしめている。このように、本発明によって、実質的に無限に存在する空気中の酸素と電池内の水素化物 (吸蔵水素) との反応による放電が可能であり、且つ、同じく周囲に無限に存在する光エネルギーによる充電が可能で高エネルギー密度の光化学二次電池を実現できる。したがって、本発明は、実質的に、燃料補給の不要な酸素-水素燃料電池として機能し、省エネルギー性に優れ、且つ、高エネルギー密度で光充電が可能な二次電池を提供できるという極めて大きな効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施例による光水素化空気二次電池の外観を示した図である。

【図 2】図 1 の X-X' 線に沿う断面図を示した図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施例を説明する図である。

【図 4】本発明の第 3 の実施例を説明する図である。

【図 5】本発明の第 4 の実施例を説明する図である。

【図 6】本発明の第 5 の実施例を説明する図である。

【図 7】本発明電池の充放電反応を説明する図であって、反応の概要と反応式の一例を示した図である。

【図 8】従来の光二次電池の外観を示した図である。

【図 9】図 8 の等価回路を示した図である。

【図 10】従来型光化学二次電池の構成を示す図である。

【図 11】米沢らの提案する従来型光化学二次電池の簡単な構成とエネルギー準位を示した図である。

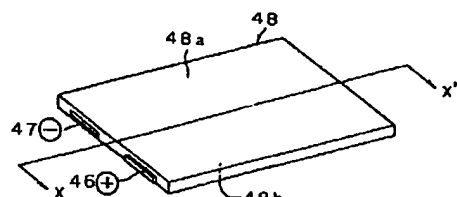
【図 12】特開昭 54-11450 号公報に記載の「光エネルギー利用の酸素-水素燃料電池」の構成を示した図である。

【図 13】特願平 3-115077 号の図面に記載の「光燃料電池」の断面構成図を示した図である。

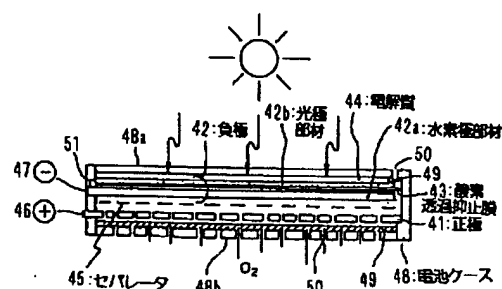
【符号の説明】

1 : 太陽電池、2 : 二次電池、3 : 電圧調整回路、4 : 逆流防止ダイオード、5 : 正極端子、6 : 負極端子、7 : 正極端子、負極端子につながれた外部負荷、11 : 正極、12 : 負極、13 : n 型半導体よりなる光電極、14 : セパレータ、15 : 負荷、16 : 充放電切り替えスイッチ、17 : 電池容器、17a : 電池容器を密閉するための蓋、18 : セパレータ、19 : n 型半導体よりなる光電極、20a : 充電用の電極、20b : 放電用の電極、21 : 電池電槽、22 : 電解液、23 : n 型半導体、24 : 酸素極、25 : 水素極、26 : 水素極を n 型半導体と酸素極のいずれかに接続するための切り替えスイッチ、27 : 受光窓、28 : 付加抵抗、29 : 酸素排出口、31 : 電池ケース、32、33 : 電池端子、34 : 第 1 の電極、34a : はっ水膜、35 : 第 2 の電極、36 : 第 1 の電解質、37 : 第 2 の電解質、38 : 光触媒、41 : 多孔性酸素触媒よりなる正極、42 : 負極、42a : 水素極部材、42b : 光極部材、43 : 上記負極を構成する水素極部材 42a の電解質接触面と光極部材 42b の電解質接触面とを互いに隔離し、上記光極部材表面から上記水素極部材表面への酸素の移動を抑制するための酸素低透過性部材よりなる酸素透過抑止膜、44 : これら正極及び負極と接触する電解質、45 : 正極と負極の接触を防止するセパレータ、46 : 正極端子、47 : 負極端子、48 : これら電池構成部材を収容する電池ケース (容器)、49 : はっ水膜、50 : 電池ケース 48 に設けられた空気孔、51 : 42a と光極部材 42b との接続導体、52 : 酸素透過性部材

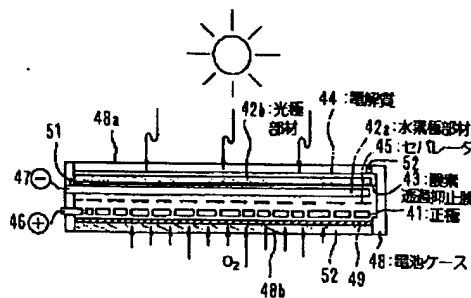
【図 1】



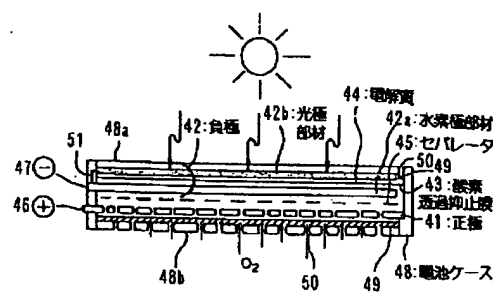
【図 2】



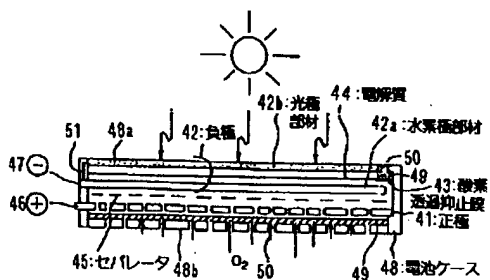
【図 3】



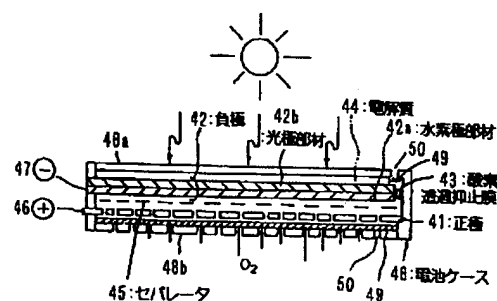
【図 4】



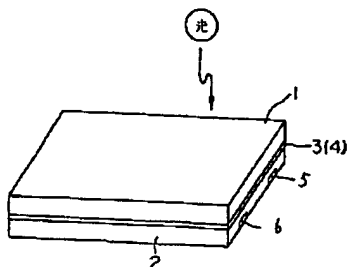
【図 5】



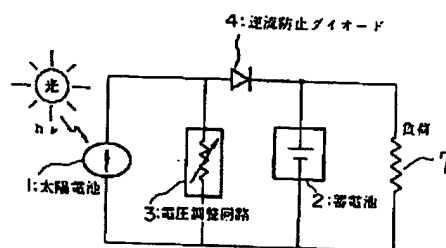
【図 6】



【図 8】



【図 9】



【図 13】

